

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 38 850 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
G 03 F 7/027
B 24 C 1/04
C 08 L 75/14

②① Aktenzeichen: 199 38 850.4
②② Anmeldetag: 17. 8. 1999
④③ Offenlegungstag: 24. 2. 2000

DE 199 38 850 A 1

③⑩ Unionspriorität:
10-246551 17. 08. 1998 JP

⑦① Anmelder:
Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd., Kawasaki, Kanagawa,
JP

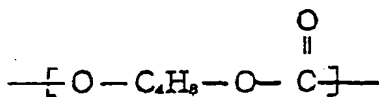
⑦④ Vertreter:
W. Kraus und Kollegen, 80539 München

⑦② Erfinder:
Mizusawa, Ryuma, Chigasaki, Kanagawa, JP;
Asahi, Shinkichi, Hiratsuka, Kanagawa, JP;
Nakazato, Syunzi, Kanagawa, JP; Obiya, Hiroyuki,
Kawasaki, Kanagawa, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Photoempfindliche Zusammensetzung zum Sandstrahlen und sie enthaltendes photoempfindliches Filmlaminat

⑤⑦ Es wird eine photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen und ein photoempfindliches Filmlaminat mit einer photoempfindlichen Schicht, die die photoempfindliche Zusammensetzung enthält, beschrieben. Die photoempfindliche Zusammensetzung enthält (A) ein photopolymerisierbares Urethan(meth)acrylatoligomeres mit mindestens zwei Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen und eine Struktureinheit, dargestellt durch die Formel



(B) eine alkalilösliche Verbindung und (C) einen Photopolymerisationsinitiator.

DE 199 38 850 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue photoempfindliche Zusammensetzung zum Sandstrahlen. Sie betrifft insbesondere eine photoempfindliche Zusammensetzung zum Sandstrahlen, die eine ausgezeichnete Alkalientwickelbarkeit, eine ausreichende Adhäsion an ein Substrat und Photoempfindlichkeit zeigt und nach der Musterbildung eine hohe Elastizität und Weichheit und eine ausgezeichnete Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen besitzt und daher die Herstellung feiner und präziser Muster ermöglicht, und ein photoempfindliches Filmlaminat, das diese enthält.

Das Sandstrahlen ist als eines der Verfahren zur Herstellung von Mustern auf Substratoberflächen, wie Glas, Stein, Kunststoffen, Keramikmaterialien, Leder und Holz, bekannt. Das Sandstrahlen erfolgt gemäß einem Verfahren, bei dem eine Schablone verwendet wird, bei der eine Kautschukplatte, Papier usw. in das Substrat gesteckt und mit einem Schneidegerät usw. geschnitten wird, wobei das Muster der Schablone gebildet wird. Ein Abrasivstoff schlägt gegen das Substrat, um selektiv das Substrat abzuschleifen. Das Sandstrahlen wird ebenfalls bei einem Verfahren verwendet, bei dem eine Photomaske, in der eine photoempfindliche Schicht aus einer photoempfindlichen Zusammensetzung auf einem Substrat angebracht wird, verwendet wird, ein Maskenmuster durch Photolithographie gebildet wird und dann ein Schleifmittel gegen das Substrat gerichtet wird, um das Substrat selektiv abzuschleifen. Das erstere Verfahren erfordert mühsame Verfahrensschritte mit einer niedrigen Arbeitseffizienz. Andererseits wird bei dem letzteren photolithographischen Verfahren eine hohe Arbeitseffizienz erhalten, es ist eine Feinbearbeitung möglich, und es ist wirksam, um Schaltkreise, zusammengesetzt aus einem Metallmuster und einem Isoliermuster, insbesondere Metallleitmuster und Isoliermuster, hergestellt aus Keramikmaterialien, fluoreszierenden Substanzen usw., einer Plasmadischargeplatte herzustellen.

Photoempfindliche Zusammensetzungen, die bis heute für die Verwendung beim lithographischen Sandstrahlen vorgeschlagen wurden, umfassen eine Zusammensetzung, die ein Urethanpräpolymere mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe am Ende, eine monofunktionelle, ethylenisch ungesättigte Verbindung und einen Photopolymerisationsinitiator enthält (vergleiche JP-A-60-10242), eine Zusammensetzung, die einen ungesättigten Polyester, ein ungesättigtes Monomeres und einen Photopolymerisationsinitiator enthält (vergleiche JP-A-55-103554), und eine Zusammensetzung, die Polyvinylalkohol und ein Diazoharz enthält (vergleiche JP-A-2-69754). Der Ausdruck "JP-A", wie er hier verwendet wird, bedeutet eine nichtgeprüfte publizierte japanische Patentanmeldung. Diese photoempfindlichen Harzzusammensetzungen sind jedoch nachteilig dahingehend, daß die Filmdicke schwierig zu kontrollieren ist, die Empfindlichkeit, die Adhäsion gegenüber einem Substrat und die Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen ungenügend sind und eine Feinbearbeitung schwierig ist. Zur Beseitigung dieser Nachteile wird in der JP-A-6-161098 eine photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen vorgeschlagen, die ein Urethanpräpolymer, terminiert mit einer ethylenisch ungesättigten Gruppe als Hauptkomponente, ein Cellulosederivat und einen Polymerisationsinitiator enthält. Obgleich diese Zusammensetzung nicht nur in der Alkalientwickelbarkeit, sondern in der Empfindlichkeit, der Adhäsion gegenüber einem Substrat und der Elastizität und der Weichheit nach der Musterbildung ausgezeichnet ist und in ihrer Sandstrahlresistenz, verglichen mit bekannten photoempfindlichen Zusammensetzungen, überlegen ist, ist sie in ihrer Wirkung, feine Muster zur praktischen Verwendung zu

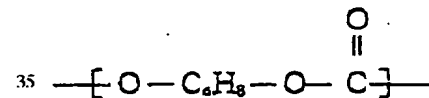
bilden, ungenügend. Es besteht daher ein großer Bedarf zur Entwicklung einer photoempfindlichen Zusammensetzung mit verbesserten Eigenschaften.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen zur Verfügung zu stellen, die eine ausgezeichnete Alkalientwickelbarkeit, Empfindlichkeit, Adhäsion gegenüber einem Substrat und Elastizität, Weichheit und Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen nach der Musterbildung zeigt und die zur Bildung feiner Metall- oder Isoliermuster geeignet ist.

Erfindungsgemäß soll ein photoempfindliches Filmlaminat mit einer photoempfindlichen Schicht, die die oben beschriebene photoempfindliche Zusammensetzung enthält, zur Verfügung gestellt werden.

Die Erfinder haben ihre Untersuchungen durchgeführt und gefunden, daß eine photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen, die die oben erwähnten Nachteile der bekannten photoempfindlichen Zusammensetzungen nicht besitzt und feine Muster ergibt, erhalten werden kann, wenn ein photopolymerisierbares Urethan(meth)acrylatoligomeres, das als wesentliche Struktureinheit ein Reaktionsprodukt zwischen einer Diisocyanatverbindung und 1,4-Butandiol enthält, verwendet wird. Die vorliegende Erfindung erfolgte aufgrund dieses Erkenntnis.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine photoempfindliche Zusammensetzung bzw. Masse für das Sandstrahlen, die enthält (A) ein photopolymerisierbares Urethan(meth)acrylatoligomeres mit mindestens zwei Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen und eine Struktureinheit, dargestellt durch die Formel.



(B) eine alkalilösliche Verbindung und (C) einen Photopolymerisationsinitiator.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein photoempfindliches Filmlaminat mit einer photoempfindlichen Schicht, die eine photoempfindliche Zusammensetzung enthält.

Die erfindungsgemäße photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen besitzt eine ausgezeichnete Alkalientwickelbarkeit, Empfindlichkeit und Adhäsion, und sie zeigt nach der Musterbildung Elastizität und Weichheit und Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen und ist für die Bildung feiner Muster, wie Metallmuster und Isoliermuster, geeignet. Das erfindungsgemäße photoempfindliche Filmlaminat kann leicht in Position gebracht werden, und es ist für die feine Musterbildung auf elektronischen Komponenten bevorzugt.

Das photopolymerisierbare Urethan(meth)acrylatoligomere, welches als Komponente, die für die erfindungsgemäße photoempfindliche Zusammensetzung charakteristisch ist, verwendet werden kann, enthält ein Reaktionsprodukt zwischen einer Diisocyanatverbindung und 1,4-Butandiol als wesentliche Struktureinheit. Das photopolymerisierbare Urethan-(meth)acrylat ist ein Produkt, erhalten durch Umsetzung der Struktureinheit mit einer (Meth)acrylatverbindung mit einer Hydroxylgruppe oder einer Carboxylgruppe. Die erfindungsgemäße photoempfindliche Zusammensetzung, die das Reaktionsprodukt aus Diisocyanatverbindung/1,4-Butandiol als wesentliche Struktureinheit enthält, zeigt eine verbesserte Adhäsion gegenüber dem Substrat und verbesserte Sandstrahlresistenz und ermöglicht dadurch die präzise Bildung feiner Muster, wie Metallleitmuster und Isoliermuster, insbesondere Metallleitmuster,

und eines keramischen oder fluoreszierenden Isoliermusters für eine Plasmadisplaysplatte. Insbesondere ist ein Urethan(meth)acrylatoligomeres mit vier oder mehreren Urethanbindungen im Molekül davon bevorzugt. Wenn die Zahl der Urethanbindungen in dem Urethan(meth)acrylatoligomeren weniger als 4 beträgt, wird die Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen beachtlich verringert.

Die Diisocyanatverbindung, die zur Herstellung des Urethan(meth)acrylatoligomeren verwendet werden kann, umfaßt aliphatische oder alicyclische Diisocyanatverbindungen, wie Dimethylendiisocyanat, Trimethylendiisocyanat, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat, 2,2-Dimethylpentan-1,5-diisocyanat, Octamethylendiisocyanat, 2,5-Dimethylhexan-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylpentan-1,5-diisocyanat, Nonamethylendiisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexandiisocyanat, Decamethylendiisocyanat und Isophorondiisocyanat. Diese können entweder individuell oder als Gemisch aus zwei oder mehreren davon verwendet werden.

Gewünschtenfalls kann 1,4-Butandiol, das, mit der Diisocyanatverbindung unter Bildung der wesentlichen Strukturinheit reagiert, zusammen mit einer oder mehreren anderen Diolverbindungen verwendet werden. Nützliche andere Diolverbindungen umfassen Alkylenglykole (beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Dipropylenglykol und Neopentylglykol) und Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe an beiden Enden davon, die erhalten werden, indem ein Alkylenglykol mit Maleinsäure, Fumarsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, α -Methyl- β -propiolacton, β -Methyl- β -propiolacton, α -Methyl- β -propiolacton, β -Methyl- β -propiolacton, α,α -Dimethyl- β -propiolacton, β,β -Dimethyl- β -propiolacton, Bisphenol A, Hydrochinon, Dihydroxycyclohexan, Diphenylcarbonat, Phosgen, Bernsteinsäureanhydrid usw. reagieren kann.

Die (Meth)acrylatverbindung mit einer Hydroxylgruppe oder einer Carboxylgruppe, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, umfaßt Hydroxymethylacrylat, Hydroxymethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, Ethylenglykolmonoacrylat, Ethylenglykolmonomethacrylat, Glycerinacrylat, Glycerinmethacrylat, Dipentaerythritmonoacrylat, Dipentaerythritmonomethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Monohydroxyethylacrylatphthalat und ω -Carboxypolycaprolactonmonoacrylat. Diese können entweder einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren verwendet werden.

Das Urethan(meth)acrylatoligomere besitzt bevorzugt ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 1000 bis 30.000. Wenn das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht unter 1000 liegt, besitzt der gehärtete Film der photoempfindlichen Zusammensetzung eine erhöhte Bindungskraft mit erhöhter Härte, wodurch die Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen verringert wird. Wenn das gewichtsdurchschnittliche Molekulargewicht 30.000 überschreitet, besitzt die Zusammensetzung eine erhöhte Viskosität, wodurch die Beschichtungseigenschaften und die Verarbeitbarkeit verschlechtert werden, und der entstehende gehärtete Film besitzt einen erhöhten elektrischen Widerstand.

Die erfindungsgemäße photoempfindliche Zusammensetzung enthält eine alkalilösliche Verbindung. Geeignete alkalilösliche Verbindungen umfassen Cellulosederivate (im allgemeinen mit einem Molekulargewicht von 20.000 bis 200.000, bevorzugt von 30.000 bis 150.000), wie Hydroxypropylcellulose, Ethylhydroxyethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulosephthalat und Hydroxypropylmethylcelluloseacetatphthalat und Acrylsäure- oder Methacrylsäure-

copolymere (im allgemeinen mit einem Molekulargewicht von 10.000 bis 150.000, bevorzugt von 30.000 bis 100.000). Geeignete Comonomere für die Acryl- oder Methacrylsäurecopolymeren umfassen Fumarsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Zimtsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, Monomethylfumarat, Monoethylfumarat, Monopropylfumarat, Monomethylmaleat, Monoethylmaleat, Monopropylmaleat, Sorbinsäure, Hydroxymethylacrylat, Hydroxymethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Ethylenglykolmonoacrylat, Ethylenglykolmonomethacrylat, Glycerinacrylat, Glycerinmethacrylat, Dipentaerythritmonoacrylat, Dipentaerythritmonomethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Die alkalilösliche Verbindung wird bevorzugt in einer Menge von 10 bis 100 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Urethan(meth)acrylatoligomeres verwendet.

Die Photopolymerisationsinitiatoren, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-on, 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butan-1-on, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-[4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl]-2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-on, 2,4-Diethylthioxanthon, 2-Chlorthioxanthon, 2,4-Dimethylthioxanthon, 3,3-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, Benzophenon, 1-Chlor-4-propoxythioxanthon, 1-(4-Isopropylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 1-(4-Dodecylphenyl)-2-hydroxy-2-methylpropan-1-on, 4-Benzoyl-4'-methyl-dimethylsulfid, 4-Dimethylaminobenzoessäure, Methyl-4-dimethylaminobenzoat, Ethyl-4-Dimethylaminobenzoat, Butyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Ethylhexyl-4-dimethylaminobenzoat, 2-Isoamyl-4-dimethylaminobenzoat, 2,2-Diethoxyacetophenon, Benzyl-dimethylketal, Benzyl- β -methoxyethylacetal, 1-Phenyl-1,2-propan-dion-2-(α -ethoxycarbonyl)oxim, Methyl-o-benzoylbenzoat, Bis(4-dimethylaminophenyl)keton, 4,4'-Bisdiethylaminobenzophenon, 4,4'-Dichlorbenzophenon, Benzil, Benzoin, Benzoinmethylether, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoin-n-butylether, Benzoinisobutylether, p-Dimethylaminoacetophenon, p-t-Butyltrichloracetophenon, p-t-Butyldichloracetophenon, Thioxanthon, 2-Methylthioxanthon, 2-Isopropylthioxanthon, Dibenzosuberone, α,α -Dichlor-4-phenoxyacetophenon und Pentyl-4-dimethylaminobenzoat. Diese Initiatoren können entweder einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehreren davon verwendet werden. Der Photopolymerisationsinitiator wird bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Feststoffgehalt der photoempfindlichen Masse verwendet.

Gewünschtenfalls kann die photoempfindliche Zusammensetzung zusätzlich ein photopolymerisierbares Monomeres zur weiteren Verbesserung der Empfindlichkeit und zur Verhinderung, daß der gehärtete Film am Entwickeln in der Dicke abnimmt oder quillt, verwendet werden. Nützliche photopolymerisierbare Monomere umfassen monofunktionelle Acrylmonomere, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Hydroxyethylacrylat und Ethylenglykolmonomethyletheracrylat, und polyfunktionelle Acrylsäuremonomere, wie Trimethylolpropantriacrylat und Tetramethylolpropantetracrylat. Das photopolymerisierbare Monomere wird geeigneterweise in einer Menge von nicht mehr als 20 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Urethan(meth)acrylatoligomeres verwendet.

2. int.
säure
cinnamic
acid

Die erfindungsgemäße photoempfindliche Zusammensetzung kann gelöst in einem organischen Lösungsmittel verwendet werden. Illustrative Beispiele nützlicher Lösungsmittel sind Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldiethylether, 2-Methoxybutylacetat, 3-Methoxybutylacetat, 4-Methoxybutylacetat, 2-Methyl-3-methoxybutylacetat, 3-Methyl-3-methoxybutylacetat, 3-Ethyl-3-methoxybutylacetat, 2-Ethoxybutylacetat und 4-Ethoxybutylacetat.

Die photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen kann als Flüssigkeit auf ein Substrat angewendet werden oder mittels Siebdruck auf ein Substrat aufgebracht werden, entsprechend der Verwendung. Auf den Gebieten, wo eine präzise Verarbeitung erforderlich ist, beispielsweise bei der Herstellung elektronischer Komponenten, wird die Zusammensetzung bevorzugt als trockener photoempfindlicher Film angewendet, der gebildet wird, indem die Zusammensetzung auf ein flexibles Filmsubstrat, gefolgt von Trocknen, aufgebracht wird.

Ein solches photoempfindliches Filmlaminat wird hergestellt, indem eine Lösung aus photoempfindlicher Zusammensetzung in einem geeigneten Lösungsmittel auf einen flexiblen Film, hergestellt aus einem synthetischen Harz (beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polyethylenpolypropylen, Polycarbonat, Polyvinylchlorid usw.), mit einer Dicke von beispielsweise 15 bis 125 µm mittels eines Applikators, einer Stabbeschichtungsvorrichtung, einer Walzenbeschichtungsvorrichtung, einer Vorhangsfließbeschichtungsvorrichtung usw. aufgebracht wird, so daß eine trockene Dicke von 10 bis 100 µm erhalten wird und wobei die aufgetragene Schicht getrocknet wird. Sofern erforderlich, kann ein Abziehfilm auf der photoempfindlichen Schicht zum Schutz bis zur Verwendung vorgesehen werden. Ein bevorzugter Abziehfilm umfaßt einen Film aus Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylen, Polypropylen usw. mit einer Dicke von etwa 15 bis 125 µm, wobei ein Silicon daran angewendet oder gebacken wurde.

Gewünschtenfalls kann eine wasserlösliche Harzschicht zwischen dem flexiblen Film und der photoempfindlichen Schicht vorgesehen werden, um zu verhindern, daß die photoempfindliche Schicht durch Sauerstoff entsensibilisiert wird und um zu verhindern, daß ein Maskenmuster an der photoempfindlichen Schicht haftet, wenn sie in Kontakt mit der photoempfindlichen Schicht für die Belichtung gebracht wird, gebildet wird. Die wasserlösliche Harzschicht wird bevorzugt gebildet, indem eine 5 bis 20 gew.-%ige wäßrige Lösung aus einem wasserlöslichen Polymeren, wie Polyvinylalkohol oder teilweise verseiftem Polyvinylacetat, auf den flexiblen Film in einer trockenen Dicke von 1 bis 10 µm angewendet wird und anschließend getrocknet wird.

Eine typische Verwendungsart des erfindungsgemäßen photoempfindlichen Filmlaminats ist wie folgt. Der Abziehfilm wird von dem Filmlaminat abgestreift. Die freigelegte photoempfindliche Schicht wird in innigen Kontakt mit einem Substrat, bevorzugt durch Verpressen in der Hitze, gebracht. Das Verpressen in der Hitze erfolgt, indem das Substrat vorerhitzt wird, der photoempfindliche Film darauf gelegt wird und gepreßt wird. Der flexible Film wird dann entfernt, um die photoempfindliche Schicht zu belichten bzw. freizulegen. Eine Maske mit einem vorgeschriebenen Maskenmuster wird in Kontakt damit gebracht, und Licht für die Belichtung wird durch die Maske eingestrahlt, um die photoempfindliche Schicht zu belichten. Beispiele von Licht für die Belichtung umfassen Exzimer-Laserlicht, Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen, wie auch ultraviolettes Licht.

Eine Niedrigdruck-Quecksilberlampe, eine Hochdruck-Quecksilberlampe, eine Ultrahochdruck-Quecksilberlampe, eine Xenonlampe etc. können verwendet werden. Nach der Belichtung wird die Maske entfernt, und der belichtete Film wird mit einem Alkalientwickler für allgemeine Zwecke zur Entfernung der nichtbelichteten Fläche entwickelt. Die Alkalien, die in dem Alkalientwickler verwendet werden können, umfassen Hydroxide, Carbonate, Hydrogencarbonate, Phosphate oder Pyrophosphate von Alkalimetallen, wie Lithium, Natrium und Kalium, primäre Amine, wie Benzylamin und Butylamin, sekundäre Amine, wie Dimethylamin, Dibenzylamin und Diethanolamin, tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin und Triethanolamin, cyclische Amine, wie Morpholin, Piperazin und Pyridin, Polyamine, wie Ethylendiamin und Hexamethyldiamin, Ammoniumhydroxidverbindungen, wie Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Trimethylphenylbenzylammoniumhydroxid, Sulfoniumhydroxidverbindungen, wie Trimethylsulfoniumhydroxid, Diethylmethylsulfoniumhydroxid und Dimethylbenzylsulfoniumhydroxid, Cholin und silicatenhaltende Puffer. Nach der Entwicklung wird das Substrat, auf dem nur die belichtete und gehärtete Fläche des photoempfindlichen Films verbleibt, ganz stark unter Bildung des gewünschten Musters angeätzt. Die Schleifkörner, die zum Sandstrahlen verwendet werden können, umfassen Glaskügelchen oder anorganische Teilchen (beispielsweise SiC, SiO₂, Al₂O₃ oder ZrO) mit einer Teilchengröße von 2 bis 500 µm.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Prozentgehalte und Teile durch das Gewicht ausgedrückt.

BEISPIEL 1

Fünzig Teile einer 20%igen Ethylacetatlösung eines carboxylenthaltenden Urethanacrylatoligomeren, enthaltend das Reaktionsprodukt einer Diisocyanatverbindung und von 1,4-Butandiol als Struktureinheit (UV-9510EA, hergestellt von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.; gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht (Mw): 10.000, Säurezahl: 20), 60 Teile einer 25%igen Methylcellosolve-Lösung von Hydroxypropylmethylcelluloseacetatphthalat (HPMCAP, hergestellt von Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) wurden vermischt. Dem Gemisch wurden weiter 1 Teil 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 0,005 Teile N-Nitrosophenylhydroxylaluminiumsalz, 0,1 Teile Malachitgrün (hergestellt von Hodogaya Chemical Co., Ltd.) und 20 Teile Methylcellosolve unter Rühren unter Herstellen einer photoempfindlichen Zusammensetzung für das Sandstrahlen beigemischt.

Die entstehende photoempfindliche Zusammensetzung wurde auf einen 20 µm dicken PET-Film mit einem Applikator in einer trockenen Dicke von 30 µm aufgebracht und unter Bildung einer photoempfindlichen Schicht getrocknet. Ein 20 µm dicker Polyethylenfilm wurde auf die photoempfindliche Schicht unter einer Kautschukwalze festgeklebt, wobei darauf geachtet wurde, daß Luftblasen nicht eingeschlossen wurden. Es wurde ein photoempfindliches Filmlaminat hergestellt.

Der Polyethylenfilm wurde von dem Laminat abgestreift, und die so freigelegte photoempfindliche Schicht wurde auf ein Glassubstrat daraufgelegt, auf 80°C vorerhitzt und unter einer Kautschukwalze gepreßt. Der PET-Film wurde abgeschält, und eine Testmustermaske wurde in innigen Kontakt mit der freigelegten photoempfindlichen Schicht gebracht. Die photoempfindliche Schicht wurde mit ultraviolettem Licht, emittiert von einer Ultrahochdruck-Quecksilber-

lampe mit einer Energie von 200 mJ/cm², durch eine Maske belichtet. Die Maske wurde entfernt und eine 0,2%ige wäßrige Natriumcarbonatlösung, gehalten bei 30°C, wurde bei einem Sprühdruck von 1,5 kg/cm² während 30 Sekunden unter Bildung eines Musters aufgesprüht.

Die minimale Linienbreite des Musters, die so gebildet wurde, betrug 25 µm, was ein Anzeichen für die Adhäsion der Musterschicht an das Substrat ist. Die Empfindlichkeit wurde mit einer Stouffer-21-Stufen-Tabelle (Stouffer Graphic Arts Equipment Co.) gemessen, sie betrug 6 Stufen. Die Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen wurde wie folgt bewertet. Der Polyethylen-Abziehfilm wurde von dem photoempfindlichen Filmlaminat abgestreift, und die freigelegte photoempfindliche Schicht wurde auf ein Glassubstrat, vorherhitzt auf 80°C, aufgelegt und unter einer Kautschukwalze gepreßt.

Der PET-Film wurde entfernt, und die gesamte Oberfläche der freigelegten photoempfindlichen Schicht wurde mit Licht mit einer Belichtungsenergie von 200 mJ/cm² belichtet. Die so gehärtete Harzschicht wurde dem Sandstrahlen mit Glasperlen (#800, hergestellt von Fuji Seisakusho), die aus einer Sandstrahldüse herausgespritzt wurden, unterworfen, wobei die Düse in einer Entfernung von 80 mm von der gehärteten Harzschicht angebracht war und ein Beschußdruck von 2 kg/cm² angewendet wurde. Die Zeit, die erforderlich war, damit die gehärtete Harzschicht durch Abschleifen verschwand, betrug 200 Sekunden.

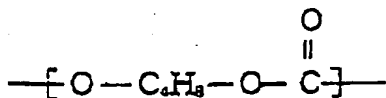
VERGLEICHSPBEISPIEL 1

Ein photoempfindliches Filmlaminat für das Sandstrahlen wurde auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, ausgenommen, daß 20% Ethylacetatlösung von W-9510EA mit 20% Ethylacetatlösung von carboxylenthaltendem Urethanacrylatoligomerem, enthaltend das Reaktionsprodukt aus einer Diisocyanatverbindung, Ethylenglykol und Neopentylglykol, als Struktureinheit (UV-9532EA, hergestellt von The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Molekulargewicht: 10.000, Säurezahl: 22) ersetzt wurden. Die Adhäsion an das Substrat, die Empfindlichkeit und die Resistenz gegenüber dem Sandstrahlen, bestimmt auf gleiche Weise wie in Beispiel 1, betrugen 35 µm, 6 Stufen bzw. 90 Sekunden.

Patentansprüche

1. Photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen, enthaltend

(A) ein photopolymerisierbares Urethan(meth)acrylatoligomeres mit mindestens zwei Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen und einer Struktureinheit, dargestellt durch die Formel:



(B) eine alkalilösliche Verbindung und
(C) einen Photopolymerisationsinitiator.

2. Photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen, enthaltend:

(A) ein photopolymerisierbares Urethan(meth)acrylatoligomeres, erhalten durch Umsetzung von (a) einem Reaktionsprodukt zwischen einer Diisocyanatverbindung und einer Diolverbindung, im wesentlichen enthaltend 1,4-Butandiol, mit (b) einem Acrylat- und/oder einer

Methacrylatverbindung mit einer Hydroxylgruppe oder einer Carboxylgruppe,

(B) eine alkalilösliche Verbindung und

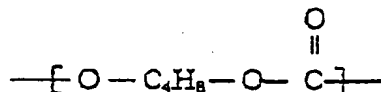
(C) einen Photopolymerisationsinitiator.

3. Photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalilösliche Verbindung ein Cellulosederivat ist.

4. Photoempfindliche Zusammensetzung für das Sandstrahlen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die alkalilösliche Verbindung ein Cellulosederivat ist.

5. Photoempfindliches Filmlaminat zum Sandstrahlen, umfassend einen flexiblen Film, eine photoempfindliche Schicht, auf dem flexiblen Film vorhanden, und einen Abziehfilm, der auf der photoempfindlichen Schicht vorhanden ist, wobei die photoempfindliche Schicht enthält

(A) ein photopolymerisierbares Urethan(meth)acrylatoligomeres mit mindestens zwei Acryloylgruppen und/oder Methacryloylgruppen und einer Struktureinheit, dargestellt durch die Formel:



(B) eine alkalilösliche Verbindung und

(C) einen Photopolymerisationsinitiator.

6. Photoempfindliches Filmlaminat zum Sandstrahlen, umfassend einen flexiblen Film, eine photoempfindliche Schicht, auf dem flexiblen Film vorhanden, und einen Abziehfilm, der auf der photoempfindlichen Schicht vorhanden ist, wobei die photoempfindliche Schicht umfaßt

(A) ein photopolymerisierbares Urethan(meth)acrylatoligomeres, erhalten durch Umsetzung von (a) einem Reaktionsprodukt zwischen einer Diisocyanatverbindung und einer Diolverbindung, im wesentlichen enthaltend 1,4-Butandiol, mit (b) einem Acrylat- und/oder einer Methacrylatverbindung mit einer Hydroxylgruppe oder einer Carboxylgruppe,

(B) eine alkalilösliche Verbindung und

(C) einen Photopolymerisationsinitiator.

- Leerseite -